

フェノールカチオンの微視的水和構造 —温度効果の定量的考察—

¹北里大院理, ²北里大理

来栖 諄¹, 八木 令於名¹, 加藤 凌太¹, 笠原 康利², ○石川 春樹²

Quantitative Investigation on the Temperature Dependence of the Microscopic Hydration Structure of the Phenol Cation

Itaru Kurusu¹, Reona Yagi¹, Ryota Kato¹, Yasutoshi Kasahara², ○Haruki Ishikawa²

¹Division of Molecular Sciences, Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

²Department of Chemistry, School of Science, Kitasato University, Japan

【Abstract】 To investigate the temperature effect on microscopic hydration structures in clusters, we have recorded ultraviolet photodissociation spectra of hydrated phenol cation, $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, under the temperature-controlled condition. The temperature dependence in the spectra clearly exhibits that there are two isomers in the present experimental condition and that the relative populations between them changes with an elevation of the temperature. Among many optimized structures obtained by the DFT calculations, two distinct hydration motifs, ring with tail and chain type motifs, are assigned for the isomers observed in our experiment. The change in the relative populations based on our observation is quantitatively interpreted by statistical mechanical estimation based on the DFT calculations. A ring with tail type hydration motif is dominant in cold condition, whereas a chain-like motif is dominant in hot condition. The present study provides very quantitative information about the temperature effect on the microscopic hydration structures.

【序】 水素結合は生体内や化学反応で重要な役割を果たしており、ネットワーク構造を形成することがその特徴の一つである。このネットワークは容易に組み換えを起こし、構造揺らぎを示すことも重要な性質の一つである。水素結合ネットワークの微視的性質を明らかにすることを目的とした気相分子クラスターを用いた研究が盛んに進められ、現在では赤外分光による静的な構造決定が多くの系で可能となっている。気相分子クラスターでは水和構造の局所安定構造は異性体として識別されるので、温度による異性体分布の変化や異性体間の異性化はバルクにおける構造揺らぎと対応付けられる。そこで我々は、水素結合の微視的性質を理解するために、水素結合クラスターの水和構造に対する温度効果を明らかにすることを目的とし研究を進めている。その第一段階として、本研究では、微視的水和構造が異なる異性体の相対分布の温度依存性の定量的検討をおこなった。本研究ではクラスターイオンの温度を能動的に制御できる温度可変イオントラップ分光装置を用い、フェノール-水クラスターカチオン ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) の紫外光解離スペクトルを温度制御条件下で測定し、その変化から微視的水和構造に対する温度効果について考察した[1]。

【実験・計算】 実験は温度可変 22 極イオントラップ分光装置[1-4]を用いて行った。トラップに捕捉したイオンの振動温度は、フェノール-トリエチルアミンクラスターのスペクトルにおけるホットバンドの相対強度から見積もった。また、構造最適化には、 $\omega\text{B97X-D/6-311++G(3df,3pd)}$ レベルの密度汎関数法 (DFT) による計算を行い、クラスターイオンの局所安定構造 (異性体) を求めた。その構造に対し、基準振動解析を行い、その結果を用いて統計力学的に各温度における水和構造について考察した。

【結果・考察】本研究で測定した $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の紫外スペクトルを Fig. 1 に示した。イオンの振動温度は図中に示した通りである。30 K, 50 K のスペクトルの相対強度比に変化はなく、図中 A で示したバンドを 0-0 バンドとする 1 種類の異性体が確認された。温度が上昇すると B で示した位置に新たな異性体の 0-0 バンドが現れるようになり、150 K では A よりも強くなっている。挿入図は相対強度の変化がよくわかるように 0-0 バンド強度の和で規格化した図であり等吸収点が見られる。DFT 計算で得られた安定な異性体は主に Fig. 2 に示した 3 つの水素結合様式に分類できる。これらの水素結合様式ごとの相対分布の温度依存性を見積もり、実測のスペクトルから評価した異性体の相対分布を比較し Fig. 3 に示した。実測から得られた相対分布と理論計算に基づく予測は良く一致し、低温では Ring with tail 型の異性体が優勢であるが、温度が上昇すると chain 型の異性体がエントロピー的に有利になる様子が示された。同様の水素結合構造に対する温度依存性はプロトン付加メタノール系でも報告されている[5]。しかしながら、本研究はクラスターの温度と水素結合構造に関して定量的な議論に至った点で重要な結果であるといえる。

講演では、 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ の結果についても報告する予定である。

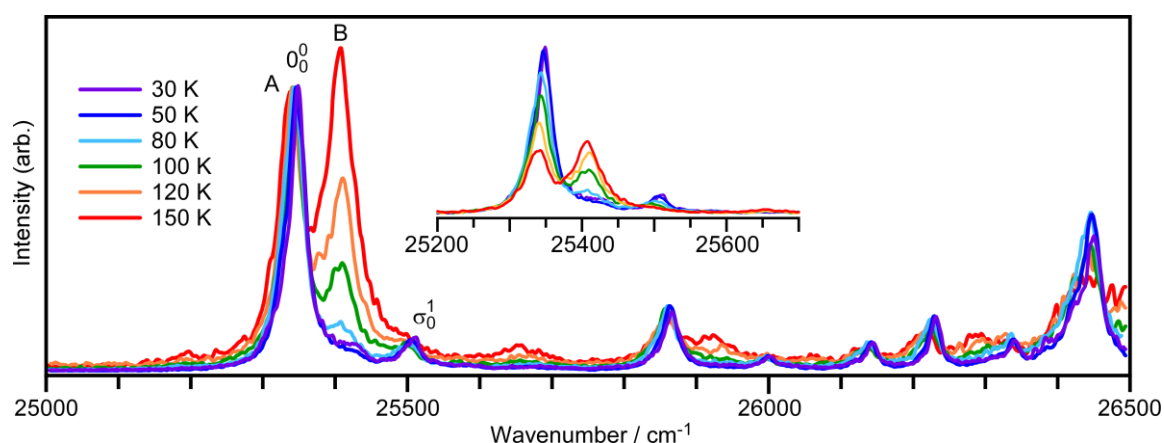


Fig. 1. Photodissociation spectra of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ measured under the temperature-controlled condition. The spectra are smoothed for clarity. An inset displays the spectra normalized based on the summed integrated intensities.

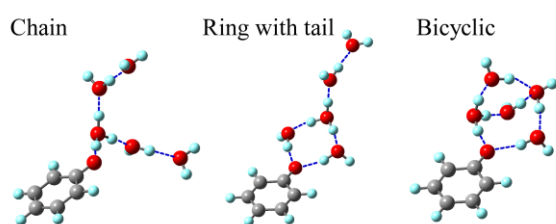


Fig. 2. Typical hydration structures of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ obtained by the DFT calculations.

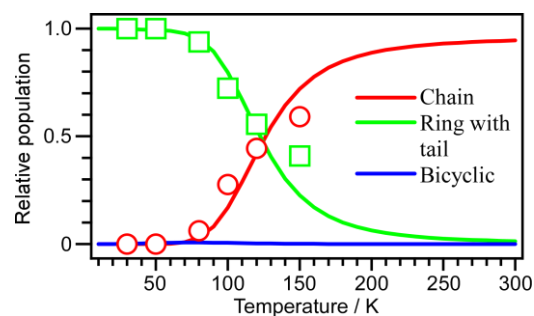


Fig. 3. Temperature dependence of the relative populations among the distinct hydration structures of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$. Data obtained based on the observation are plotted as open circles and squares, whereas estimations based on the DFT calculations are plotted as solid lines.

【参考文献】

- [1] Ishikawa *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **123**, 456 (2017).
- [2] Fujihara *et al.* *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).
- [3] Fujihara *et al.* *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009).
- [4] Ishikawa *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).
- [5] Shimamori *et al.* *J. Phys. Chem. A* **120**, 9203 (2016).